

## ⑪ 公開特許公報 (A)

平3-166376

⑫ Int. Cl. 5

C 23 C 16/48  
C 01 B 31/06  
C 23 C 16/50  
C 30 B 29/04

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月18日

Z

8722-4K  
6345-4G  
8722-4K  
7158-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 レーザCVD法

⑮ 特願 平1-305769

⑯ 出願 平1(1989)11月24日

⑰ 発明者 今井 貴浩 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑰ 発明者 藤森 直治 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑰ 出願人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑰ 代理人 弁理士 上代 哲司

## 明細書

## 1. 発明の名称

レーザCVD法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 反応容器中に原料ガスを供給し、レーザ光を基板上またはガス中に照射して原料ガス分子を分解せしめることによって基板上に薄膜を成長させるレーザCVDにおいて、レーザ光の照射を間欠的に行い、レーザ光の照射中にレーザ光の照射に同期してプラズマを発生させることを特徴とするレーザCVD法。

(2) 薄膜がダイヤモンドであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載のレーザCVD法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (1) 産業上の利用分野

エキシマレーザなどのパルス性のレーザ光を用いて、半導体、電子部品、光学部品、工具などの用途に用いることのできるセラミックス、ダイヤモンドなどの高品質の薄膜を製造するレーザCVD法に関するものである。

## (2) 従来の技術

エキシマレーザを代表とするパルスレーザ光によって、原料ガスを分解し、半導体、金属、ダイヤモンド、セラミックスの基板上にレーザCVDが行われている。

## (3) 発明が解決しようとする課題

エキシマレーザのように特に発光パルス長の短いレーザ光源を用いる場合には、レーザ光の時間的空間的出力密度を極めて高いものにすることができる。この特徴には、多光子吸収による光化学反応の促進、反応ガス分子のイオン化など薄膜の製造において有利な面が多くある。

しかし、発光パルスが特に短い場合には原料ガス分子の分解が、極めて短時間の間に生じるため、短時間に大量の分子が基板上に堆積する。分子の堆積が、このように非常に不均一に行われると、薄膜形成にとって次のような各種の問題点がある。

① 形成された薄膜中に、発光パルス毎に明瞭な境界を持つ層状構造ができる、不均質な薄膜となる。

② 1回の発光パルスで堆積する分子の量が多い場合には、薄膜の成長表面上で堆積する分子の結晶化が充分に行われず、成長した薄膜の結晶性が劣化する。

③ ダイヤモンド膜の気相合成のような場合には、ダイヤモンドの成長と同時に、膜中に含まれる非ダイヤモンド質の成分を気相中に存在する水素などが除去する過程が進行しているとされるが、パルスレーザをもちいたレーザCVD法ではこの成長と除去が一様に進行しないので、膜中に非ダイヤモンド成分が残りやすく完全なダイヤモンド結晶を得ることが困難である。

#### (4)課題を解決するための手段

パルスレーザ光を用いたレーザCVD装置において、レーザ光によって原料ガスを励起しイオン化させる。この時、原料ガスがイオン化する近辺、即ち基板の周囲に直流または交流の電界をかけて plasmaを発生せしめることによって、レーザ光の発光に同期して plasmaを発生させることができる。

し、レーザパルスの発光がないときには plasmaが発生しない程度に、電磁界の強度とガスの圧力を調整する。

この状態でパルスレーザ光を入射し、レーザの発光時にのみ plasmaが発生するように、レーザ光の強度と、電磁界の強度、ガスの圧力を調整する。

plasmaが、レーザーに同期して発光していることについては、目視でも観察可能だが plasma電流をオシロスコープ等で測定すれば確実である。レーザ光はエキシマレーザのような短パルスで波長の短いレーザが好ましい。発光時の瞬間出力で、10,000W以上、波長2μm以下の光源が、最も好ましい。

本願方法で、用いることができる基板としては、Mo, W, Ni, Cu, Ti, Cr及びこれらを含む合金材料及び石英ガラス等のガラス、SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, TiN等のセラミック、Si, Ge, GaAs, InP, GaP等の半導体などがある。

#### (5)作用

ガス中で plasmaを発生させる効果は、プラズマCVDなどで実証されているとおり、①ガス分子の反応を促進する、②基板表面を清浄化する、分子の運動を促進し膜の結晶性を高める、③ダイヤモンドの成長では非ダイヤモンド質炭素を除去する、などが知られている。しかしながらパルスレーザ光のみを用いたレーザCVDでは間欠的に発光するレーザ光によって分解されるガス分子が堆積するのに対して、連続的に発生した plasmaの効果は顕著ではなかった。

本発明においては、レーザ光をトリガーとして利用することによりレーザ光の反応に伴う、ガスの分解と完全に同期した plasmaを発生させる方法を提案し、この技術によって、結晶性のよいダイヤモンド膜などの薄膜を製造することを可能にした。

plasmaを発生させる方法は、第1図に示すようにCVD反応に必要なガスを反応容器中に導入し、基板の周囲に直流または交流の電磁界を印加

なお本願で用いる原料ガスとしては、アセチレン、メタンなど公知の材料を用いることができる。

#### (6)実施例

単結晶シリコン板20×20×0.4mmをダイヤモンド砥粒で研磨したものを基材とし、原料ガスとして水素200sccm, アセチレン5sccmを反応容器内に供給した。基板と平行に50mmの距離に50×50mmの対向電極を設置し、基板と対向電極の間に150Vの直流電圧を印加した。基板温度を600°C、反応容器内の圧力を10Torrに保ち、パルスエネルギー50mJ、パルス周期5HzのArFエキシマレーザ(193nm)をレンズで集光して、20度の角度で基板に照射するとエキシマレーザの発光に同期して基板の周囲で plasmaが点滅するのが観察された。

この反応装置を第1図に示す。

上記の条件で20時間反応を行うと約0.5μmのダイヤモンド膜が得られた。このダイヤモンド膜のラマンスペクトルを観察したところ結晶性の高いダイヤモンド膜であることが判明した。

## (7)発明の効果

本発明の方法を用いることによって、従来にない各種の品質の薄膜を得ることができる。

また本願の別の特徴としては、粒径が細かく、結晶粒中の欠陥が少ないダイヤモンドを得ることができた。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本願で用いられる一つの反応装置の例である。

1:レーザ発振器

2:レーザ光

3:ガス供給口

4:電源

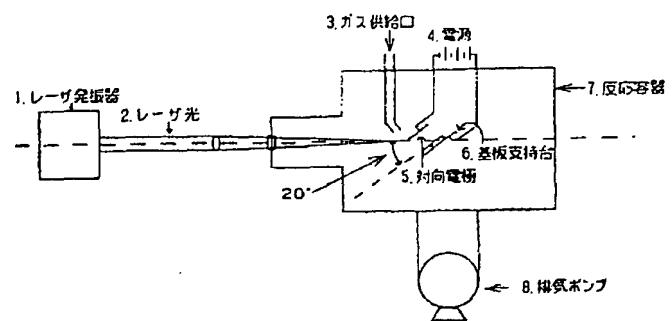
5:対向電極

6:基板支持台

7:反応容器

8:排気ポンプ

第1図



代理人弁理士 上代哲

